[Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right] decision of rejection]

2/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

02-229547 (11)Publication number: (43)Date of publication of application: 12.09.1990

B01J 21/06 B01D 53/36 B01D 53/36 B01J 23/34 B01J 23/40 B01J 35/04 (51)Int.Cl.

(71)Applicant: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU (21)Application number: 01-297456

MITSUI KIICHIRO KOGYO CO LTD (72)Inventor: 17.11.1989 (22)Date of filing:

SANO KUNIO ISHII TORU

INOUE AKIRA

(30)Priority

Priority country : JP Priority date: 25.11.1988 28.11.1988 Priority number : 36329602 36329829

(54) CARRIER FOR CATALYST OF EXHAUST GAS TREATMENT, PRODUCTION THEREOF AND CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT INCORPORATING THIS CARRIER

produced which has a crystalline structure of ZrTiO4 and is utilized as a carrier for a catalyst of exhaust gas treatment. The multi- component oxide is occupied at 10wt.% preferably 220wt.% in PURPOSE: To obtain a carrier having thermal stability and chemical stability by constituting the a carrier of the multi-component oxide of Ti and Zr having a crystalline structure of ZrTiO4 treated at 600-1000° C. Thereby the multi-component oxide of titanium and zirconium is CONSTITUTION: Substance incorporating titanium compd. and zirconium compd. is heatchemical stability. Both an organic compd. showing harmfulness and offensive odor and a the carrier. This carrier obtained in such a way is made excellent in thermal stability and combustible compd. such as carbon monoxide are completely oxidized thereby.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAo.ayfMDA402229547P1.... 18/08/15

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAo.ayfMDA402229547P1....

18/08/15

特周平2-229547(2)

(1) 特許出關公開	平0-209547
⑩日本国特許庁(JP)	@公開特許公報(A)

60公開 平成2年(1990)9月12日	88017-4C 88616-4D 8516-4D	
職別配号	102 104 7	•
@Int. CI.⁴	8 01 J 21/06 8 01 D 53/36	

排ガス処理触媒用担体、その製造方法ならびに放担体を含有してな

る排ガス処理用触媒

の発用の名称

平1-297456 なの

平1(1989)11月17日

兵庫県姫路市網干区奥浜字西沖992番地の1 日本触媒化 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化 **砂昭岛(1988)11月25日岛日本(JP)の特別 昭岛-256023** 学工業株式会社触媒研究所内 吕 ຢ ı 弘 # # 111 仲 優先権主張 枊 君 涠 器の

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 学工業株式会社館媒研究所内 日本使媒化学工業株式 國

最格質に機

60

タンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せし めることよりなる許がス処理独裁用目体の製造方 10. チタン化合物およびジルコニウム化合物を 11. チタン化合動およびジルコニウム化合物を 合有する物質を600。~ 1,000での過度で熱処 理することによりZrTiO,なる結晶構造を有するチ タンおよびジルコニウムの複合類化物を予め生成 せしめてなる物質を含有する粉体を用いて植散の 合有する物質を共优法を用いて生成せしめてなる 質量%以上である証状成1に記数の方法。 請求項1に記載の方法。 東項8に配載の方法。 びにな団体を合有してなる即が入処理用触ば 即がス処理触ば用損体、その製造方法なら 1. 2rf10.なる枯晶構造を有するチタンおよび ・ ジルコニウムの協合做化物を含有する無段耐火性 2 協復合数化物の担体中に占める割合が10 3. 该位合数化物の固体中に占める割合か20 4. 旧体成分の組成が110gとして20~90モ ルなおよび2r0sとしてB0~10モル%である腺 5. 恒体が複数の質器孔を有する一体構造に成 6. 質過孔の相当度優か1.5~1.2 mおよび関 口序か60~90%の范囲にある間状項5に記載 むせしめられてなる語状点」に記載の回体。 重量的以上である研究項(に記数の担保。 毎日%以上である結束項1に記載の固体。 数化物よりなる即ガス処理財政用団体。 2. 特件請求の範囲 來項2に配取の四体。 1、 船取の名称

育育する物質を600。~ 1.000℃の温度で熱処 1、 チタン化合動およびジルコニウム化合物を 理することにより2r110,なる結晶構造を有するチ

8. 協積合数化物の退体中に占める割合が10

9. 個体成分の組成が1101として20~90モ ルSSおよび2r0sとして80~20モルSSである語

りりム、コパルト、ニッケル、タングステン、四、 %であり、から金、日金、パッジウム、ロジウム、 0~10 紅鹿光である (ただし、区分の合計は30 - 0.0 1 年間欠される)は水道 1 5 に記数の放抗。 ガン、数、クロム、パナジウム、モリブデン、セ スズおよび切よりなる群から選ばれた少なくとも 1種の元素の使用量が化合物として0~30位量 ルテニウムおよびイリジウムよりなる母から選ば れた少なくとも「誰の元素の使用数が会属として 16. 触媒活性成分を構成する元素のうち、マン 17. 恒体が複数の質過孔を存する一体は造に成 **万せつめっれたなる被求当しるに記数の独談。**

口字が60~90%の範囲にある構成項11に記

14. ZrT10,なる結晶構造を有するチタンおよび ジルコニウムの復合数化物を含有する無機耐火性 数化物よりなる固体に、触媒活性成分としてマン ガン、鉄、クロム、パナジウム、モリブヂン、セ

気の方法。

13. 黄道孔の相当直径が1.5~1.2mおよび開

構成項11に記数の方法。

12. チタン化合物およびジルコニウム化合物を 合有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる

開來項7に記載の方法。

19. 2rfio.なる拮品傾迫を存するチタンおよび この 注ば、

15. 触媒活性成分が金属または化合物として30

ことを特徴とする俳ガス処理用触媒。

-0.01質量%であり、また苗体成分が設化物と して10~ 99.99年世名かある証状点14に記載

18. 質過孔の相当直径が1.5~1.2 mおよび研 口母か60~90%の信用にあるは次項17に記

りウム、コパルト、ニッケル、タングステン、鍛、 スズ、服、金、白金、パラジウム、ロジウム、ル

テニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれ た少なくとも一種の金属または化合物を阻停した

段、クロム、パナジウム、モリブデン、セリウム、 ジルコニウムの複合数化物を合在する無数耐火性 数化物よりなる遺体に触媒成分としてマンガン、 コパルト、ニッケル、タングステン、スズ、斑、

22. 四体が複数の質過孔を有する一体構造に成 形せしかられてなる観状項19に記載の方法。 ムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少な 題、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウ

28. 質過孔の相当直径が1.5~1.2 呻および閉 口母か60~90%の高田にももは伏皮22に記

特徴とする俳ガス処理用触媒の存在下に、俳ガス

くとも一種の金属または化合物を固持したことを

20. 触媒活性成分が金属または化合物として30 ~0.01世世光であり、また団体政分が数化物と して10~ 99.99歴豊%であるは求項19に記載

を処理することよりなる俳ガスの処理方法。

24. 野ガスの処理は150~800℃の温度お よび 1,000~200,000.br.'の空間造度で行なわれ 取の方位.

25. 野ガスが被囚化性物質合有ガスである調求 る請求項19に記録の方法。

贝24に配数の方法。

27. 被通元性的質が窒素酸化物である請求項26 26. 時ガスが被選元性物質合有ガスである請求 収24に配数の方法。

りウム、コバルト、ニッケル、タングステン、鋼、

ガン、疑、クロム、パナジウム、モリブデン、セ

スズおよび狙よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素の使用量が化合物よして0~30 種類 ルテニウムおよびイリジウムよりなる母から選ば れた少なくとも1種の元常の使用質が会域として 0.0 1 紅刺光かめも)かめる弦状成2 0 介記数0

0~10質量%(ただし、斑糸の合計は30~

21. 触媒倍性成分を構成する元素のうち、マン

28. 医常数化物1倍回当り0.5~3倍量部の7 ンモニアの存在下に処理が行なわれるは求項27 C.配数の方法. % ためり、 かつ台、 日舎、 パラジウム、 ロジウム、

3. 免明の評価な以明 に記載の方法。

本発明は俳ガス処理地は用垣体、その製造方法 <歴典上の言語分野>

質週孔を有する一体得過に成形することよりなる

する無数耐火性酸化物よりなる肺ガス処理触媒用

5チタンおよびジルコニウムの復合数化物を合有

これらの諸目的は、2r110.なる結晶保遺を有す

二力工化台物を合有する物質を600°~1.000

これらの諸目的は、チタン化合物およびジルコ

位体により達成される.

構造を有するチタンおよびジルコニウムの値合図

ての役仗で始処理することにより2rfio.なる結晶

1

気がなから先生する形異ながスまたは石油化学プ ラントから発生する有磁系プラント群ガスが環境 街生上問題となっており、公客防止の奴点からこ 近年印刷、陸철、出路加工等の工場から発生す る有風俗利系群がス、ゴミ焼却炉、スクラップ予 れら群が又の神代が免妬とされている。

により除去する故様に関する。

<抗米の気法>

よる吸着法、肚螺接放放化法等が行なわれている このうち触媒接触数化故においては損体として活 従来、これら即ガスの浄化方法としては例えば 有機溶剤系排ガスの場合、直接燃焼法、密性段に 例えば上記直接燃烧法は高温を受し燃料費が高 在引申起二十恐れがある。また、吸者法は吸者剤 解を比較的低温で行なう方法で燃料費が安く、蜜 、なることに悩えて奴然優化物野生等の二次公容 の再生、交換等の煩躁な毀作が伴う上にランニン グコストの点で高温度群ガスには不過である。一 方、触媒接触做化法は触媒上で有國成分の燃烧分 また、好ガス中の可燃供物質を燃焼させることに 性アルミナやコージェライトが用いられている。 素質化物質生等の問題が起きにくい特徴がある。 よる松焼熱の回収も期待できる。

ライトの国体には指数数化物により強度低下を起 こしやすこ女点があった。さらに疳粒アルミナは 熱安定性に欠ける問題があり、コージェライトは しかしながら、狭米の治粒アルミナやコージェ 比数面積が小さいため損体要固に損傷をコートす

> る必要があった。また、做性物質に対する耐久性 を上げる目的でチタニア系複合酸化物但体を用い ているものもあるが、不可逆的熱収縮等の耐熱性 の点から充分なものではなかった。

るが、接触還元法が辟がス処理豊が大きく、かつ、 大別して吸着性、吸収体及び保触過元法などがあ 夏水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利 また、即ガス中の窒素酸化物除去性としては、

において、用いられる触媒のなかで主流となって

を含む即ガスでも窒素酸化物を退収的に除去でき、 接触遠元法には遠元剤としてノタン、LPG等 の反化木幣、水幣あるいは一般化炭素を用いる非 選択的選元法と還元所としてアンモニアを用いる 路区的過元法とかある。 使者の場合高端度の数案 また使用する選元割も少量ですむため経済的でも あり、極めて有利な国家数化物除去法となってい 現在、最も多く工業的に使用されている触底は 位化チタンを団体としており、例えば、パナジゥ

ム、タングステン、モリブデン、飲などをチタン

と組合わせた数化物、あるいは一部硫数塩からな る触媒は俳ガス中に共存す。630m 、 酸塩、炭酸ガ ス、水豚気などによって窒素酸化物温元溶性に影 **写を受けないばかりか、活性アルミナを益材とす** る独様に比べ語位もよく、耐酸性にも優れている ためアンモニアを選元前とする選択的接触選元法

る故様は耐熱性が弱く、本発明者らが検討したと ころによれば300~400℃の過度範囲で長時 間使用すると、固体の比較面積が減少し、担体成 欠点を有している。これらの俳ガスを対象とする 国常数化物用触媒の性能としては、従来の触媒以 しかしながら、上近した酸化チタンを損体とす 分の結晶化が起る。このため触媒符性が低下する 上の耐熱性を具備することが必要である。

600での高温であり、また温味のボイラーでも 一方、ガスターピン、製御用平炉およびガラス 治解原等からの包索数化物会有数ガスは500~ 条件によっては400で以上の高温の非ガスのも

<発明が解決しようとする課題>

してなる排がス処理用触媒を提供することにある。 理陸峰用担体、その製造方法および協担体を合有 木晃明の他の目的は、俳ガス処理地採用阻体に 必要な性質である熱安定性および化学安定性を有 したがって、本発明の目的は、新規な助が入処 する旧体、その製造方法ならびに指担体を含有し てなる有害もしくは想異を呈する有限化合物およ

朱品に比して中広い道度域で使用できるとともに、 耐熱性が高く、窒素酸化物除去においてこれら従 長期間にわたり強度的、化学的安定性を有する阻 本発明のさらに他の目的は、上記の点に指か、 体および触媒を提供することにある。

く課題を解決するための手段>

によっても逆収される。

グステン、類、スズ、観、金、白金、パラジウム、 リブデン、セリウム、コパルト、ニッケル、タン ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる 化物を生成せしめることよりなる即がス処理触ほ るチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有 する無礙耐火性数化物よりなる退体に触媒語性成 分としてマンガン、飲、クロム、パナジウム、キ 群から過ばれた少なくとも一種の金属または代合 これらの諸目的は、Zrf10,なる結晶構造を分す **的を但待したことを特債とする卯ガス処理用地域** 用担体の製造力法によっても違成される。 スを完全数化し、俳ガス中よりこれらの有害物質 本発明の別の目的は前記目体の製造方法も提供 び一般化炭素などの可燃性化合物を合有する即が を除去浄化する触媒を提供することにある。

位化物を形成することによりその特異な物性が発 現するものと似めることのできるものである。こ の首合数化物は低温での焼成では火線回折による チタンおよびジルコーウムがいわゆる二元系数合 分析の結果、非晶質もしくはほぼ非晶質に近い改 数化ジルコニウムを単に混合したものではなく、 補供造を有している。

化合物の混合物を500~1.000 ℃、好ましくは り2:110,なる結晶構造を有するチタンおよびジル 一方、我々はチタン化合動およびジルコニウム 660~900七の治戌范囲で日松することによ これが排ガス処理用担体の成分として優れている コニウムの複合酸化物を生成させることができ、

ウム化合物を含有する物質を 600~ 1,000℃、好 とにより削記草合酸化物を生成せしめてなる方法 このtrilo,なる枯品保遺を有するチタンおよび ジルコニウムの復合数化物を含有してなる個体の 製造方法としては、チタン化合動およびジルコニ ましくは660~900ての過度で熱処理するこ ことを知見した。

の存在下に、俳ガスを処理することよりなる俳ガ これらの諸目的は、20110.なる結晶構造を有す るチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有 する無機耐火性酸化物よりなる固体に、触ば成分 としてァンガン、欲、クロム、 パナジウム、モリ ブデン、セリウム、コパルト、ニッケル、タング ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる 群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合 **物を旧待したことを特徴とする群ガス処理用触媒** 本発明にかかる収体の特徴は、2rf10.なる結晶 ステン、頃、スズ、檍、台、白台、パラジウム、 スの処理方法によっても違成される。

の単独の数化物には見られない類番な数性を示す。 ナなわち、前記復合数化物は酸化チタンおよび 一般に、チタンおよびジルコニウムからなるこ 元系值合数化物は例えば田邸街三、烛煤、第17 色、加3、12頁(1915年)によっても同知 のように、固体数として知られ、様点するおのお

構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合数

化物を合有することである。

- 586-

甘愁強度か600℃未満では充分に2r110.の枯 ると数代的の比較面積が新しく低下し、値体成型 品福遊を持たせられない。また、 1,000でを越え 性および国体強度の低下を招く。

とにより、全体的に均一な固体とすることができ、 さらに上記チタン化合物およびジルコニウム化 もできるが、共戊法を用いて生成させることが好 合物を合有する物質は混合体、合機体等を用いて ましい。これは共沈花により生成させたチタンと ジルコニウムとの化合物は予め緊密な化合物を形 成しているためである。これを上記熱処理するこ この団体性質の長所を充分に引き出すことが出来

なお、2rlio,なる物質はX級回所により回定す ることができる。 (Mc Clung, H. P. etc.,

" 1982 Powder Diffraction File, Inorganic International Conter for Diffraction Data, bases, Alphabetical Index , JCP05

Ponnsylvania, 1982参照).

本発明の俳ガス処理触媒用団体においては、但 びジルコニウムの複合酸化物の固体中に占める部 体性能上ZrLio.なる結晶構造を有するチタンおよ **合が10種類光以上であることが呼ぎしく、20** 毎個兄以上であることがさらに好ましい。 そして、この固体成分の組成としては110.とし モル%の範囲にあることが、耐久性および固体成 て20~90モル%およびzroiとして80~10 型性、強度を使れたものとする上で好ましい結果 を与える。 さらに、110.として30~80モル% および2r0sとして10~20モル%の応囲にある ことがより好ましい枯果を与える。 また、2r110,なる結晶構造を育するチタンおよ **ぴジルコニウムの접合数化物とランタン、ホオジ** ム等の用土型元素の酸化物、チタニア、ジルコニ ア粋とを併用して俎休とすることもできる。 本発明の国体および独様は、前配のとおり特定 された超成からなるものが好ましく、形状として 彼母型、ハニカム等の一体構造体等値々のものを はムフット、 野状、 コング状、 サドラ樹、 花存、

して耐久性に優れ、低圧力損失であり、かつ、排 11体成分の前記熱安定性および化学安定性も寄与 がス中にダスト分が含有されている場合にも目指 まりを生じることなく長期にわたって高性能を模 待することができる。

欧、クロム、パナジウム、モリブデン、セリウム

独塔街性成分を領収する元素の内、マンガン、

20~0.01四番%であることが過ぎためる。

コパルト、ニッケル、タングステン、明、スズお よびほよりなるほから選ばれた少なくとも1種の

育間平2-229547(6)

職または化合物として30~0.01周型%、やに

元素の使用費は、化合物(例えば粒化物)として 0~3の延載火、歩まつくは0~2の数量光され ムおよびイリジウムよりなる群から過ばれた少な

へとも 1 種の元祭の使用数は金銭として 0~10 石棚火、デボリへは0~5 紅質欠ためる(値し、

り、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウ

合物およびジルコニウム化合物を合有する物質を また、本発明の貯ガス処理触媒用ハニカム構造 10体を製造する好ましい方法としては、チタン化 600~1000で、特に660~900での過度で るチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め 晶構造を形成する際に体位変化を超こすため、成 型的に予め熱処理する事によってそれによる成型 この粉体を用いてハニカム精造担体を成型するこ とが呼ましい。これは協合政化物がZrTiO.なる格 本発明で使用する触媒における各成分の比率は 固体成分が位化をして10~ 99.99位置な、存 に80~ 33.39製団%であり、触媒指性成分が金 熱処理することにより2r110.なる結晶構造を有す 生成せしめてなる物質を含有する粉体を顕微し、 4の割れや収留を起こりにくくするためである。

なお、団体成分と触媒活性成分との合計量は 100

四巻の合計書は30~0.01度間光である。)。

ではむガス処理活性が不充分であり、また、粒は

活性成分が、上記範囲を越える量では原料コスト

が高くなり祖応した効果が慰得できない。一方、

国体成分を上記範囲以内にすることにより触ば成 型性が向上してハニカム形状の成型が容易になる

田豊なである。杜は陌性成分が上記范囲未満の昔

ウムなどの無因性ジルコニウム化合物および移位 かでき、またジルコニウム西としてはオキシ巨化 グルコニウム、母数グルコニウム、保証グルコニ ジルコニウムなどの有個性ジルコニウム化合物の とともに、触ばの長期安定性を増し、さらに活性 が挙げられるが、参にこれらの類型符に限所され 木発明の独裁の調製法を述べると、以下の方法

にも良い影響を与える。

もして、好ましい頃製造としては、以下の方法 なかから選ぶことができる。 が挙げられる。

の形体を成型、乾燥、焼成して予め粃糠阻体とし、

会漫法によりこれに触媒活性成分の金属塩俗液を

阻持、焼成して触ばとすることができる。また、

るものではないことはもちろんである。但体成分

した、この打磨を洗涤、乾燥後600~ 1,000 に遺合し、アンモニアを烙加して枕組を生成せ て、好ましくは560~900でで可称もしめ (1) 四塩化ナタンをオキシ塩化ジルコニウムと共

の活性成分を含む水溶液に上配阻体成分の粉体を

加えてよく混合し、これを直接成型した後、焼成

して独保とすることもできる。

以下にさらに詳しく、本発明の固体および触媒

独集活性成分として挙げた遠移会局、貴金属など

② 因為代チタンに経験ジルコールを指揮し、転 加水分解反応せしめて抗腎を生成させ、これを 祝奇、乾粒袋600~ 1.000で、好ましくは 660~900でで加熱せしめる方位。 4为标。

て私分解せしめ、ついで600~ 1.000で、好 女しくは660~900℃で皆然もしめる方法。 以上の好ましい方法のうちでもとくに(1)の方法 ジャケン間に記録ジャロイケや格官し、旨転つ

国製するには、まずチタン訳として塩化チタン類、

本発明の26710.なる結晶構造を有するチタンお よびジルコニウムの複合数化物を含有する恒体を

の製造方法について以明する。

物および豚協チタン、テトラインプロピルチタネ

保証チタン、チタン位類などの無機性チタン化合

ートなどの有機性チタン化合物などから選ぶこと

葉用することができる。また、前記のとおり特定 された組成からなるものをαーアルミナ、ムライ ト学の皮型体に包持したものも展用できる。

高温での連続反応にも耐えられることを意味する。 カム構造原体において重要となる熱による寸法契 化が小さく、耐熱性が向上するとともに熱衝域に また、この担体は砕ガス中に含まれることの多い 個々の形状のなかでも、2r110.なる結晶構造を **育するチタンおよびジルコニウムの複合数化物を** 合有してなる団体の熱による結晶精治変化、熱収 自が少ないことより、特にハーカム構造団体とし た場合に利点が多い群がス処理用触媒に適した値 体がほられることを見いだした。 すなわち、ハニ 经实验化物等の数性的宣译に対する化学的安定性 か落く、かつBBT牡奴団扱も氏いため扱れた群 ガス処理触媒用ハニカム保適担体となる。特に窒 付する耐久性も高くなるためである。これはスタ ートアップ等の包含な好道や好味道の語り返し、

の特徴である耐熱性の高さが触媒耐久性に好影響

直径が1.5~12m、特に2~8mおよび配口率 か60~30%、なに60~80%の意間にある **合には圧力損失が大きく、特に扱ガス中にダスト** 分が合有される場合には目結まりを生じやすくな 5. 相当直径が12mを購える場合には圧力損失 は小さくなり目詰まりの可能性も低くなるものの 数同学的表面積が低下し、触媒とした場合に高い という利点があるが、団体の数域的強度が低下す きくなるため背圧を重視する非ガス処理において このハニカム構造団体の形状は、質温孔の相当 ことが好ましい。相当直径が1.5 =未満である場 苗性が得られない。関口率が90%を超える場合 には圧力損失が小さくなり、担体を軽量化できる るために好ましくない。 防口中が60%未満の場 合には微域的効度は充分であるが、圧力損失が大 は不適当である。従って、上記の好ましい形状条 件を具備したハニカム構造担体は充分な股域的強 度かつ充分な数何学的表面債を有しているため、 龙与大名。

-298-

素数化物除去用物様においてはBBT比較問指に 触媒括性が大きく彫むされるので、本発明の固体

. ;

中へ既伴下、中和財としてアンモニア水を道下し、 **西になるようにとり、個性の水冶核状態でチタン** 8/1の滋気として10~100℃に戻り、その 1~10時間乾燥し、600~1,000℃、好まし 異論される。すなわち、上記テクン遊およびジル およびジルコニウムを位化物限算して1~100 10分間ないし3時間叫5~10にて、チタンお る、伊慰し、よく祝遊したのち80~140たた くは660~900℃で0.5~10時回台放する コニウム辺の化合物を110,と2r0,のモル比が所定 よびジルコニウムよりなる共社化合物を生成せし が好ましく、この方怙は具体的には以下のごとく

打するチタンおよびジルコニウムの複合数化物を 合有する国体(以下110g-2r0gとする。)を用い 一到老示七ば、1101-2r01的体を成型助剤と共に 因え、過費の水を塔加しつつ組合、磁線し、即し 田し段型路が以供、ムワット状、液状、ヘコケム 上記の方法で閲覧された2+110,なる結晶構造を て、以下に示す方法により完成勉強が得られる。

800で、好ましくは350~600でで、1~ 1 0 時間がましくは 2 ~ 6 時間的気気道下で続点 成型物を50~120℃で乾燥後、300~ して梵ばを得ることができる。

触ば器性成分の出発原料としては、酸化物、水 例えばアンモニウム塩、落散塩、硝酸塩、硫酸塩 数元を、能磁数元益、佐磁数四などが好げられ、 またはハロゲン化物などから適宜過ばれる。 \$10s-2r0sにマンガン、数、ニッケル、クロム、 パナジウム、モリブデン、コパルト、タングステ **ウム、ロジウム、ルテニウムおよび/またはイリ** 後、乾燥、焼皮することにより触ばとすることが ン、セリウム、低、スズ、版、会、白台、パラジ ジウムを犂加して触媒化する場合、上配金属塩の 水俗税を110,-2r0,成型体に含換させて担持した 1 B & また、110s-2ros粉体に上配合環塩の水溶液を 成型助剤と共に加え、遺験成型する方法も採用で 8 8.

> また、110。- 2r0。粉体に上記金属型の水溶液を 4 ト等の成盤体に設護国持して触媒とする方法も 合後、乾燥、焼成することにより予め触媒粉体と し、これをスラリー化して、ローアルミナ、ムラ

クラップ予禁炉等から発生する脳具能ガス、石油 還元性物質を主たる秘処理成分とする群がス等の 本発明による触媒は、整弦、斑暗加工等の工場 から発生する有価溶剤系師ガス、ゴミ焼却却、ス 化学ブラントから発生する有因系ブラント群ガス 等のように、 双化水素、 田町数化物等の被数化性 物質を主たる越処理成分とする群ガスや、ポイラ 一郎ガス等のように窒素酸化物 (主にNO)等の被 処理に用いられる。

処理過度は150~800℃、好点しくは 200 ~100℃であり、空間過度は 1,000~200,000 hr.'、好ましくは 3,000~100,000 br.'である。 圧力は特に限定されないがの.0.1~1.0㎏/㎝* の処理が呼ばしい。

また、本発明の触媒が使用される処理の対象と

これらのガスは、過名のボイゥー群ガスの範囲に 10~3.000ppm、数数1~20分類%、双数が 又1~15分量2、大概以5~20分量2、食品 入るものであるが、とくにその組成範囲を限定す る必要はないものである。本発明の触媒はたとえ ば、50% を含まない合質素酸化物肪ガスおよびハ ロゲン化合物を含む合容素数化物群ガスなどの時 0~30 g/Nm。 および国素優化物 (主に10) 50~1,000ppmの程度に含有するものである。 ガスをも処理することができるからである。

のモル出1:1の近辺が体に好ましい。過剰のHI。 包料設化物のうちの大部分NOであるので、NO:NB。 また、処理条件としては許ガスの程類、性状に よって異なるが、まず、アンモニア (Mi)の浴灯 単は、包集数化物1谷番目に対して0.5~3谷種 部が好ましい。 男人ばポイラーの部ガス組成では は未反応分として即出されないよう智慧しなけれ ばならないからである。さらに未反応HIIAを扱力

下として使用することが好ましい。次に、反応温 度は150~800で、特に200~700でが 好ましく、空間速度は 1,000~100,000 hr-'、特 に 3,000~ 30,000 br''の葡萄が好路である。圧 切える必要ある場合は、 1813/18のモル比を1以 力は特に限定はないが0.01~10km/cm,の配 国が好ましい。

< 美語版>

詳値に説明するが、本発明はこれら実結的のみに 以下に実結例及び比較例を用いて本発明を更に 限定されるものではない。

英語例 1

タン資として以下の組成を有する低数チタニルの チタンおよびジルコニウムの二元系数合数化物 (17とする)を以下に述べる方法では疑した。チ 塩粒水溶液を用いた。

(2roci, · 80.0) 27.7 14七倍解古世、上記組 置に水500mにオキツ間代ジアコーウム 2508/1 11008/1 11050, (110,税算) 全H,50,

7:3 (モル比) であり、BET英面債は30mº/ しよく気浮しながらアンモニア水を谷×に位下し、 8であった。この粉体のXQ回折にはZrT10.なる 成のほ数チタニルの語数水溶液64mに然而しつ つよく混合した。これを温度約30℃に発持しつ さらにそのまま放置して15時間静置した。次い で、ろ過、水統領200℃で10時間乾燥した後 120℃で3時間空気雰囲気下で枕成した。 仰ら れた粉体 (12-1とする) の組成は1:0g: 2r0gpilが7になるまで加え、共伐ゲルを生成させた。 結晶傾迫を示すピークが見られた。

特間平2-229547(B)

水9.5.8.七倍起の領体2.0 204.5.6に職協800 これを孔径(質過孔の相当直径)(軸で閉口串が 10%の指子状パニカム構造に押出成型して 120 ででの時間乾燥した後、450ででの時間乾成し 8 加えて混合し、ユーダーでよく嫌り合わせた。

かくして得られた成型体を塩化バラジウム水浴 400℃で3時間税成し、Pdを0.8 質型名仓女ナ 後に合設し、ついで120℃で6時間乾燥し、

る触媒を得た。

なる被遇元性的質合有群が入の組成としては、特

に照定されるものではないが、例えば通常 S0x

国気下で免疫した。 降るれた怒体(12~2とする) チタン酸として四幅化チタン水溶液、ジルコニ **カム西として母数ジルコールを用いる以外は実協** 例1の方法に年じて共社させ、伊通、水洗は 200 こで10時間的数した後680℃で5時間空気料 BBT比及面値は40m。 /8であった、この税 の組成は1:0::210:-5:5 (モル比)であり、 体のX板回所には2rtio.なる枯品併造を示すピー クが見られた。

ンガン競体3㎏さらに路粉1008箇人に混合し、 水7.5 & と回記の12-2 始体1.7 16、二数化マ ューダーでよく扱り合わせた。これを孔路(賢道 カム信道に伊出成型して120℃で6時間的扱し 代の色型資金)と言い四口を11%の格子供くす た後、450でで6時間規模した。 かくして得られた触媒成型体の組成はNnO: (15 阿司父) – (12-2) (85日前父) にもった。

大40gに沿路させた配位ジルコール (2r0(NOs):・ ン数寸会存置15個四名)124位に加えて、イ **ーゲー内や甘焚しながらよく街合させた袋、乾燥** 28.0] [114を木奴化チタンケーキ (位化チタ (モル比)であり、BET比較面積は15m゚ / 8であった、この悠年のX協園所にはZrT10.なる し、770とで3時間は成した。用られた粉件 (11-3とする) の規模は110,:2r0,=85:15 枯品構造を示すピークがみられた。

に替じて514の1四回34会在し、凡孫(政通孔の 相当直径)26mで閉口率13%の格子状パンカ この12~3 舷体と塩化白金数を用いて奥路例1 ム構造規模を得た。

元农第二

比)であり、BBT比較固備は110m / sで あった、この粉体のX類回折にはZr110.なる結晶 構造を示すビークは見られなかった。さらにこの 放体の税扱か500℃で5時間である以外は実 **格別1に辞じて組成が110::2r0:-7:3 (モル** 的体を用いて実施例1に称じてPdを0.8 重量%合

- 589-

再開平2-229547 (10)

倒6に即じ触媒を煩煩した。 得られた触媒のBB

水8.5 & と実結例2で得られた17-2 粉体20

_	
4	
盘	
₩.	
뿔	
2	
6	
\$ \$	
255	
1	
旺	
A)	
=	
# ·	
6	
-	
至	
擂	
BK	•
	2

BET比較回復が120㎡。/8である箔柱7 ひるナ筋体を用いて実施例 1 に結じてbdを0.8 配 数%会有し、実施例1の勉強と同一形状の触媒を

汉福史 4

強した。この反応性を真気がで250でに甘愁し、 明定し、她以效应或化率(耐久铁效度/加期效度) の初別と 8,000hr耐久後の完全数化率を測定した。 に切り出し、50m月のステンレス製反応替に充 F記組成の合成ガスを空間速度20,000hr・1で触媒 実指的1~3および比較的1、2の各粒以につ 各種職を指子状質因が40番角、吸さが500番 また、粒膜の軸方向の圧吸強度も初期と耐久後を 西に導入し、一般化政者 (co) と政化水幣 (8c) き、次のような方法で触ば哲性は疑を行なった。 を求めた。母られた結果を数1に示す。

1.000 200 合成ガス組成 ゲロガワン ខ្លី

1.5 谷量名 15 位置名

ខ

な替え •

対理な 5 e d d 2 2

8 9. 5

である粉体 (12-4とする)を得た。この粉体の X 線団所には2r110.なる結晶構造を示すピークが (モル比)であり、BET牧団指が40m。/8 実施氏!に替じて組成が110::2:0:-8:2

9 70

L TO

0 .1

0 1

0 1

M C / W . HOOOS

0

0

0 0 1

0 0 1

#3 1E0008

001

001

0 0 1

001

ľű

ı

(%) 中小妇全来21

集した後、450℃で6時間焼成した。

0

0

001

0 0 1

¥3 ≠8000B

弄

(米) 字小数全来02

0 0 1

0 0 1

0 0 1

001

æ

一方、モノエタノールフミンひつとを水つまと **宿合し、これにパラタングステン数アンモニウム** 1.59年を加え路解させ、ついでメタバナジン数 アンモニウム 0.125kgを指解させ均一な治療を得 た。さらにこの海波を、上記12-1粉体18㎏と 既初700mの混合物に加えニーゲーで過程の水 を浴包しつつよく選ぎ合わせた。これを孔径(黄 個代の在が資金)4号に配口券が70%の右子状 トーカム保護に存出収型して 120 でで6 時間的

得られた触媒の組成は酸化物としての塩産比で (12-4): V:03: HO3 - 925: 0.5: 7であ

初期強度)を求めた。得られた結果を襲るに示す。 の反応替を電気炉で420℃に加熱し、下記組成 女権的5~6および比較例3~4の各種様につ し、初別と4000kr耐久後の富素位化物味去年を阅 き、次のような方法で陸城衛性は観を行なった。 各組織を指子状断面が25m角、最さが500m に切り出し、ステンレス数反応者に充領した。 こ の合成ガスを空間造成 8,000br-'で触ば層に導入 定した。また、地域の輪方向の圧填強度も初期と 耐久铁を闭底し、触媒强度契化率 (耐久设强度/ T 比段函数は60m"/8にあった。 文格伊7 (72-2): 40,-95:5の超成の独雄を得た。 12、さらに路2000mだべた鉛合し、ユーダー でよく嫌り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当 直径)3mで閉口申12%の指子状ハニカム構造 かくして呼られた成型体をタングステン数水道 100℃で6年間免疫し、奴代物として奴団比で **格倒らに母じて組成が110;:2r01ー8:2(モル** 比)であり、BET比較面積は140mm /8で 粉体の焼成からりつててら時間である以外は実 後に合返し、ひいで120℃で6時間結構し、 に押出成型して120℃で6時間的風した後、

450℃で6時間発成した。

10谷田火 10位数分 15分類名 10 00 2 0 0 ppm 2 0 0 pps 合成ガス組成 50. : 0 2 =

> ある粉体をほた。この粉体のX線回好にはZrTiO. なる結晶構造を示すピークは見られなかった。次 にこの粉体を用いて実施例 1 に母じて実籍例 5 の

Ł

市阪のアナターゼ型110,の粉末を用いて、実舗

陆城と国一形状の陆城を得た。

国は難した後、450℃の時間が成した。 - 40℃を発し この人フットに自立を含度回停し、450℃か でよく絞り合わせた。これを直径5m、長さ6m 6氏 本状 イフットに 砂虫 気型 フトー20 で たら は

| 出口の資料数化物資度 | なお、奴託協行的課款件(%) -

人口の資素依化物濃度、

Nox 联击年(26) 陆城沿近政化平

4000Br位/初期

17 M 400001-84

뽀

=:

8

実施例5 * 发格器 6 **

<u>:</u>

9

9

比(2例3

** 比较例 4 **

0.

ი შ

2

9

4 時間結成して、P1を0.2 m(%合在する触域を停

地へのです。 実施例1で得られただ-1粉体に自会を音及し、 よく混合後120℃で3時間依備し、450℃で 4 時間結成し、Ptを1.5 mt%合在する粉件を得た。 このPi合有的体に水を加え、ボールるルを用いて スラリーとした。これに市図の直径5mの草状ム ライト製団体を設造し、収団にの、1 目の触媒語を 待つスワット勉強を得た。 英語的9

応召戊250℃で空間速度30,000hr′゚で導入した。 克貸し、下記组成のフタル粒ブラント許ガスを反 内径25mのステンレス製反応管に周長100m 実権的8および9で得られた触ばをそれぞれ、 女哲學 10

一般化炭素と炭化水素の初期とB.000hr 耐久後の

沒格別8

水B.5 & と実籍例1で得られた12-1 粉体20 25、さらに独物4008位えて組合し、1ーダー

実施別6

HES & SHIT

F CS & I ST CE

M W E IS UN M

斯拉 S 独结果

刘机!除薪来

11

Ħ

元 京 本 金 完全做化年を調定した。 精果を数3に示す。

フタル位プラントリガス組成

面積の低下による落住の低下が起こり、遠続使用 わりにアルミナ担体を使用した以外は同様にして この比較触ばを用いて実施例 10と同様にして 触媒の哲性は根を行なったところ、惊触媒は比異 P1を国体した比較触媒を得た。

アルデヒド類

50. 0.8

フタル位

なフェンな

1 5 % 2 %

することができなかった。

c

	C 0 3	W) -	C0克全位化事(%)	11.0 条	全 政 化 平 (%)
	Ωŧ	150	8000Hr &	33 M	800011 G
英雄的 B 保	6 6		6 6 .	6 6	6 6
发热的 8 9 K	6 6	_	6 6	6 6	6 6

特許出頭人 日本独堞化学工業株式会社

®Int. Cl. 第1頁の税き

厅内整理番号 織別配号

8017-4C 8017-4C 6939-4C 30 1 XAA B 01 J 23/34 23/40 35/04 Ө四G(1988)11月28日 Ө日本(JP) の 特額 昭成 - 298297佐野 邦夫 兵庫県佐路市網干区興浜字西神9 優先権主張

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化

兵庫県姫路市網干区興浜字西冲992番地の1 日本触媒化 **学工菜**株式会社触媒研究所内 哥

4

#

枊

(10) (10) (11)

砂条 明 者

学工業株式会社触媒研究所内